

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORLED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

AL

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-25132

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月27日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | FI | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|-----------|--------|
| C03C 4/20 | | | C03C 4/20 | |
| | 3/091 | | | 3/091 |
| G09F 9/30 | | 310 | G09F 9/30 | 310 |

審査請求 未請求 請求項の致2 FD (全6頁)

(21) 出願番号 特願平8-199636

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月9日

(71) 出願人 000232243

日本電気硝子株式会社

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号

(72) 発明者 中 淳

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内

(72) 発明者 山本 茂

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内

(54) 【発明の名称】 無アルカリガラス及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 清澄剤として As_2O_3 や Sb_2O_3 を使用せず、しかも泡品位が高く、ディスプレイ用透明ガラス基板として好適な無アルカリガラスを製造する方法を提供する。

【解決手段】 重量百分率で SiO_2 40～70%、 Al_2O_3 5～25%、 B_2O_3 3～20%、 MgO 0～10%、 CaO 0～10%、 BaO 0～30%、 SrO 0～10%、 ZnO 0～10%の組成を有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないガラスとなるように調合したガラス原料調合物に、清澄剤として、硫酸塩を SO_3 換算で0.005～1.0重量%、及び塩化物を Cl_2 換算で0.01～2.0重量%添加する。その後、これらを熔融、成形する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量百分率で SiO_2 40~70%、 Al_2O_3 5~25%、 B_2O_3 3~20%、 MgO 0~10%、 CaO 0~15%、 BaO 0~30%、 SrO 0~10%、 ZnO 0~10%、 SO_3 0.001~0.03%、 Cl_2 0.005~1.0%の組成を有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないことを特徴とする無アルカリガラス。

【請求項2】 重量百分率で SiO_2 40~70%、 Al_2O_3 5~25%、 B_2O_3 3~20%、 MgO 0~10%、 CaO 0~15%、 BaO 0~30%、 SrO 0~10%、 ZnO 0~10%の組成を有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないガラスとなるように調合したガラス原料調合物を、熔融した後、成形する無アルカリガラスの製造方法において、清澄剤として、硫酸塩を SO_3 換算で0.005~1.0重量%、及び塩化物を Cl_2 換算で0.01~2.0重量%添加することを特徴とする無アルカリガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、無アルカリガラス、特にディスプレイ等の透明ガラス基板として使用される無アルカリガラスとその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、液晶ディスプレイ等の透明ガラス基板として、無アルカリガラスが使用されている。ディスプレイ用途に用いられる無アルカリガラスには、耐熱性、耐薬品性等の特性の他に、高い泡品位が要求される。

【0003】このような無アルカリガラスとして、従来より種々のガラスが提案されており、本出願人も特開昭63-74935号において SiO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 - CaO - BaO 系の無アルカリガラスを提案している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記したような無アルカリガラスは、アルカリ金属成分を含有しないために熔融温度が高い。それゆえ清澄剤として高温で分解して多量に清澄ガスを発生する As_2O_3 や Sb_2O_3 を必須成分として添加しなければ、泡品位に優れたガラスを得ることは困難である。

【0005】しかしながら As_2O_3 や Sb_2O_3 は毒劇物物質であり、ガラスの製造工程や、廃ガラスの処理時等に環境を汚染する可能性があり、その使用が制限されつつある。

【0006】本発明の目的は、清澄剤として As_2O_3 や Sb_2O_3 を使用せず、しかも泡品位が高く、ディスプレイ用透明ガラス基板として好適な無アルカリガラスとその製造方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本出願人は、種々の実験を行った結果、清澄剤として硫酸塩と塩化物を併用することによって上記目的が達成できることを見だし、本発明として提案するものである。

【0008】即ち、本発明の無アルカリガラスは、重量百分率で SiO_2 40~70%、 Al_2O_3 5~25%、 B_2O_3 3~20%、 MgO 0~10%、 CaO 0~15%、 BaO 0~30%、 SrO 0~10%、 ZnO 0~10%、 SO_3 0.001~0.03%、 Cl_2 0.005~1.0%の組成を有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないことを特徴とする。

【0009】また本発明の無アルカリガラスの製造方法は、重量百分率で SiO_2 40~70%、 Al_2O_3 5~25%、 B_2O_3 3~20%、 MgO 0~10%、 CaO 0~15%、 BaO 0~30%、 SrO 0~10%、 ZnO 0~10%の組成を有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないガラスとなるように調合したガラス原料調合物を熔融した後、成形する無アルカリガラスの製造方法において、清澄剤として、硫酸塩を SO_3 換算で0.005~1.0重量%、及び塩化物を Cl_2 換算で0.01~2.0重量%添加することを特徴とする。

【0010】

【作用】 As_2O_3 や Sb_2O_3 と同様に高温度(約1200~1600℃)で清澄ガスを発生するものとして、 BaSO_4 、 CaSO_4 等の硫酸塩が知られているがこれらは As_2O_3 や Sb_2O_3 に比べると発生ガス量が少なく、清澄力が劣る。十分な量の清澄ガスを発生させるためには硫酸塩を多量に添加しなければならないが、一般に無アルカリガラスは SO_3 の溶解度が低いため、清澄工程後の仕上攪拌工程や成型工程時に SO_2 ガスの再発泡が起こり泡品位が低下してしまう。

【0011】本発明においては、硫酸塩とともに塩化物を使用することにより、塩化物が高温で分解、揮発して清澄ガスを発生するとともに、硫酸塩の分解を促進して SO_2 ガスの発生量を増大させる結果、非常に高い清澄効果が得られると同時に、ガラス中に残存する SO_3 の量を減少させる結果、 SO_2 ガスの再発泡が起こらなくなる。

【0012】次に、本発明の無アルカリガラスの製造方法を述べる。

【0013】まず、上記組成のガラスとなるように、ガラス原料調合物を用意する。ガラス組成をこのように限定する理由を以下に述べる。

【0014】 SiO_2 はガラスのネットワークとなる成分であり、その含有量は40~70%である。 SiO_2 が40%より少ないと耐薬品性が悪化するとともに、歪点が低くなって耐熱性が悪くなり、70%より多いと高

温粘度が大きくなって溶解性が悪くなるとともに、クリストバライトの失透物が析出しやすくなる。 Al_2O_3 はガラスの耐熱性、耐失透性を高める成分であり、その含有量は、5~25%である。 Al_2O_3 が5%より少ないと失透温度が著しく上昇し、ガラス中に失透が生じやすくなり、25%より多いと耐酸性、特に耐バッファードフッ酸性が低下しガラス基板表面に白濁が生じやすくなる。 B_2O_3 は融剤として働き、粘性を下げ溶解を容易にする成分であり、その含有量は3~20%である。 B_2O_3 が3%より少ないと融剤としての効果が不十分となり、20%より多いと耐塩酸性が低下するとともに、歪点が低下して耐熱性が得られなくなる。 MgO は歪点を下げずに高温粘度を下げ、ガラスの溶解を容易にする成分であり、その含有量は0~10%である。 MgO が10%より多いとガラスの耐バッファードフッ酸性が著しく低下する。 CaO も MgO と同様の働きをし、その含有量は0~15%である。 CaO が15%より多いとガラスの耐バッファードフッ酸性が著しく低下する。 BaO はガラスの耐薬品性を向上させるとともに、失透性を改善する成分であり、その含有量は0~30%である。 BaO が30%より多いと歪点が低下して耐熱性が悪くなる。 SrO は BaO と同様の効果の成分であり、その含有量は0~10%である。 SrO が10%より多いと失透性が増すため好ましくない。 ZnO は耐バッファードフッ酸性を改善するとともに、失透性を改善する成分であり、その含有量は0~10%である。 ZnO が10%より多い逆にガラスが失透しやすくなるとともに、歪点が低下し耐熱性が得られなくなる。なおアルカリ土類酸化物の含量が5%より少ないと、高温粘度が高くなり溶解性が悪化するとともに、ガラスが失透しやすくなり、30%より多いと耐熱性および耐酸性が悪くなり好ましくない。また上記成分の他に、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 等を含量で5%まで添加することができる。

【0015】また清澄剤として、硫酸塩及び塩化物を用意する。硫酸塩としては $BaSO_4$ 、 $CaSO_4$ 等が、塩化物としては $BaCl_2$ 、 $CaCl_2$ 等が使用できる。

【0016】次にガラス原料調合物に、清澄剤として硫酸塩と塩化物を添加する。硫酸塩及び塩化物の添加量は、 SO_3 換算で0.005~1.0重量%、及び Cl_2 換算で0.01~2.0重量%である。その理由は、硫酸塩が SO_3 換算で0.005%より少ないと清澄効果が小さく、1.0%より多いとガラス中の残存量が多くなり、再発泡してしまう。また塩化物が Cl_2 換算で0.01%より少ないと硫酸塩の分解を促進する効果がなく、1.0%より多いと揮発量が増えてガラスが変質し易くなる。

【0017】続いて、調合したガラス原料を溶解する。このとき、硫酸塩と塩化物の働きによって多量の清澄ガスが発生し、ガラス中の泡が除去される。またこれによってガラス中の SO_3 の溶存量が大幅に低下する。

【0018】その後、熔融ガラスを所望の形状に成形する。ディスプレイ用途としては、フュージョン法、ダウンドロー法、フロート法、ロールアウト法等の公知の方法を用いることができる。

【0019】このようにして、重量百分率で SiO_2 40~70%、 Al_2O_3 5~25%、 B_2O_3 3~20%、 MgO 0~10%、 CaO 0~15%、 BaO 0~30%、 SrO 0~10%、 ZnO 0~10%、 SO_3 0.001~0.03%、 Cl_2 0.005~1.0%の組成を有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しない本発明の無アルカリガラスを得ることができる。

【0020】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を説明する。

【0021】(実施例1)表1及び表2は、硫酸塩及び塩化物の効果を示したものであり、試料aは従来法の As_2O_3 を用いた方法、試料bは試料aから As_2O_3 を除いた方法、試料c及びdは As_2O_3 の代わりに $BaSO_4$ を添加した方法、試料eは As_2O_3 の代わりに $BaCl_2$ を添加した方法、試料f~jは As_2O_3 の代わりに $BaSO_4$ と $BaCl_2$ を添加した本発明の製造方法を示している。

【0022】

【表1】

5

6

| 試料 | | a | b | c | d | e |
|---------------------|--------------------------------|------|------|------|------|------|
| ガラス原料調合物組成 (重量%) | SiO ₂ | 60.0 | 60.0 | 60.0 | 60.0 | 60.0 |
| | Al ₂ O ₃ | 16.0 | 16.0 | 16.0 | 16.0 | 16.0 |
| | B ₂ O ₃ | 8.5 | 8.5 | 8.5 | 8.5 | 8.5 |
| | MgO | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 |
| | CaO | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | BaO | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 6.0 |
| | SrO | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 |
| | ZnO | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | SO ₃ | — | — | 0.3 | 1.2 | — |
| | Cl ₂ | — | — | — | — | 0.3 |
| | As ₂ O ₃ | 0.3 | — | — | — | — |
| | 泡澄性 | ○ | × | △ | ○ | △ |
| | 再発泡性 | ○ | — | ○ | × | ○ |

【0023】

* * 【表2】

| 試料 | | f | g | h | i | j |
|---------------------|--------------------------------|------|------|------|------|------|
| ガラス原料調合物組成 (重量%) | SiO ₂ | 60.0 | 60.0 | 60.0 | 60.0 | 60.0 |
| | Al ₂ O ₃ | 16.0 | 16.0 | 16.0 | 16.0 | 16.0 |
| | B ₂ O ₃ | 8.5 | 8.5 | 8.5 | 8.5 | 8.5 |
| | MgO | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 |
| | CaO | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | BaO | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 6.0 |
| | SrO | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 |
| | ZnO | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | SO ₃ | 0.01 | 0.1 | 0.3 | 0.5 | 0.8 |
| | Cl ₂ | 1.2 | 0.8 | 0.3 | 0.6 | 1.5 |
| | As ₂ O ₃ | — | — | — | — | — |
| | 泡澄性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 再発泡性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

【0024】各試料は次のようにして調製した。

【0025】表の組成を有するガラス原料調合物になるようにガラス原料を調合し、電気炉にて所定の熔融条件で熔融し清澄性及び再発泡性を評価した。結果を表1に示す。なお、表中のガラス原料調合物組成は、各成分の酸化物換算の値で示してある。

【0026】表1及び表2から明らかなように、従来法(試料a)からAs₂O₃を除いた試料bのガラスは清澄性が著しく悪化した。As₂O₃の代わりにBaSO₄※50

※4を少量添加した試料cは再発泡がなかったものの清澄性が悪かった。またBaSO₄を多量添加した試料dは清澄性が良好であったものの、再発泡が著しかった。一方、As₂O₃の代わりにBaCl₂を用いた試料eは再発泡がなかったものの、清澄性が悪化した。一方、BaSO₄及びBaCl₂を併用した試料f～jのガラスは、清澄性、再発泡性ともに良好であり、泡品位が試料aと同等であった。

【0027】なお清澄性は、ガラス原料を1550℃で

1時間溶融した溶融ガラスをカーボン台上に流しだし、徐冷した後、ガラス中に残存している泡の個数を計数し、ガラス100g中の泡が1000個を超えるものを×、101~1000個のものを△、100個以下のものを○で評価した。

【0028】また再発泡性は、澄清剤を含む試料a、c~jについて、次のようにして評価した。まずガラス原料を1550℃で16時間溶融して完全に泡を消失させた。続いて坩堝上部よりガラス融液中に白金製のスターラーを挿入し、20rpmで10分間攪拌した後、スタ*10

*スターラーを引き抜いた。その後、溶融ガラスをカーボン台上に流しだし、徐冷した後、ガラス中に残存している泡を観察した。評価は、泡があるものを×、泡がないものを○とした。

【0029】(実施例2)表3は、本発明の方法により得られる無アルカリガラスの実施例(試料No. 1~5)を示している。

【0030】

【表3】

| 試料No. | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----------------|--------------------------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|
| ガラス組成 (重量%) | SiO ₂ | 60.0 | 55.7 | 53.7 | 62.2 | 63.4 |
| | Al ₂ O ₃ | 16.0 | 11.0 | 20.0 | 19.0 | 21.0 |
| | B ₂ O ₃ | 8.5 | 9.0 | 11.0 | 8.5 | 8.5 |
| | MgO | 4.0 | — | — | 5.0 | 0.5 |
| | CaO | 1.0 | 5.0 | 3.0 | — | 7.0 |
| | BaO | 6.0 | 13.2 | 2.5 | 1.0 | 0.5 |
| | SrO | 3.5 | 5.0 | 9.5 | 1.0 | 0.5 |
| | ZnO | 1.0 | 1.0 | — | 3.0 | — |
| | SO ₃ (硫酸塩添加) | 0.007 (0.5) | 0.005 (0.3) | 0.003 (0.01) | 0.009 (0.1) | 0.012 (0.8) |
| | Cl ₂ (塩化物添加) | 0.3 (0.6) | 0.1 (0.2) | 0.6 (1.2) | 0.4 (0.8) | 0.8 (1.5) |
| 泡品位 | 清澄性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 再発泡性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 歪点 (℃) | | 669 | 623 | 674 | 670 | 719 |
| 耐塩酸性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 耐バッファードフッ酸性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

【0031】各試料は次のようにして調製した。

【0032】表の組成を有するガラスとなるようにガラス原料を調合し、更に硫酸塩(BaSO₄)と塩化物(BaCl₂)を添加した後、実施例1と同様にして清澄性及び再発泡性を評価した。またこれらのガラス原料を電気炉にて1550~1600℃で16~24時間溶融し、成型して試料を得た。

【0033】このようにして得られた各試料について、耐熱性及び耐薬品性を評価した。結果を表3に示す。なお、表中には添加した硫酸塩と塩化物の量をSO₃およびCl₂換算で併記した。

【0034】表3から明らかなように、各試料とも清澄性に優れ、また再発泡は起こらなかった。しかも耐熱性、耐薬品性の特性についても良好であった。

【0035】なお耐熱性は、歪点をASTM C336-71の方法に基づいて測定した。耐薬品性は、耐塩酸※50

※性について各試料を80℃に保持された10重量%塩酸水溶液に24時間浸漬した後、ガラス基板の表面状態を観察することによって評価し、ガラス基板表面の変色したものを×、全く変色のないものを○で示した。よって評価した。また耐バッファードフッ酸性は、各試料を20℃に保持された38.7重量%フッ化アンモニウムと1.6重量%フッ酸からなるバッファードフッ酸に30分間浸漬した後、ガラス基板の表面状態を観察することによって評価した。ガラス基板表面が白濁したものを×、全く変化しなかったものを○で示した。

【0036】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の方法によれば、澄清剤として硫酸塩及び塩化物を併用するため、清澄性及び再発泡性に優れ、泡品位に優れた無アルカリガラスを製造することが可能である。

【0037】また、本発明の無アルカリガラスは、As

2O_3 や Sb_2O_3 を含有しないために環境上好ましいものである。しかも従来品と同等の泡品位と耐熱性、耐

薬品性を有しており、特にディスプレイ用透明ガラス基板として好適である。